法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-21

分子動力学による荷電コロイド分散系の構造

KATAOKA, Yosuke / 片岡, 洋右

(出版者 / Publisher)
法政大学情報メディア教育研究センター
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学情報メディア教育研究センター研究報告
(巻 / Volume)
30
(開始ページ / Start Page)
12
(終了ページ / End Page)
15
(発行年 / Year)
2016-04-01
(URL)
https://doi.org/10.15002/00013415

分子動力学による荷電コロイド分散系の構造

Structure of

Charged Colloidal Dispersion by Molecular Dynamics

片岡 洋右

Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

The ordered structure of charged colloidal dispersion is studied by molecular dynamics simulation. Sogami-Ise potential is assumed as the effective interaction between the colloidal particles. The volume fraction is fixed as 0.01. The initial configuration of the basic cell is face centered cubic (FCC). The final configurations are liquid, FCC or void structure according to the charge density on the surface of the colloidal particle.

Keywords : Charged Colloidal Dispersion, Molecular Dynamics, Sogami-Ise Potential, Ordered Structure, Charge Density

1. はじめに

荷電コロイド分散系はコロイド粒子表面の電荷 とその周囲に配位するカウンターイオンにより、電 気二重層を有するため、密度の高い系では秩序構造 をとることが知られている[1]。

この論文では体積分率 1%の低濃度におけるコロ イド分散系の規則構造の現れ方を、表面電荷[1]をパ ラメータとして調べる。方法は分子動力学シミュレ ーションである^[2]。分子動力学法で得られる量と構 造の区別の仕方を中心に述べる。

2. モデル

荷電コロイド分散系はコロイド粒子、カウンター イオン、溶媒さらに塩が溶けている場合があるが、 ここでは塩は除かれた系を扱う[1]。これらの粒子を 直接分子動力学シミュレーションで扱うには系が巨 大すぎるのでコロイド粒子間の有効相互作用[1]を用 いてコロイド粒子だけを分子動力学法の対象とする。

有効相互作用としては次の Sogami-Ise Potential $U^{G}(R)$ を仮定した^[3,4]。

原稿受付 2016年3月9日 発行 2016年4月1日 Copyright © 2016 Hosei University

$$U^{G}(R) = \frac{Z^{*2}e^{2}}{\varepsilon} \left[\frac{1 + \kappa a \coth(\kappa a)}{R} - \frac{1}{2}\kappa \right] e^{-\kappa R}$$
(1)

$$Z^* = Z \frac{\sinh(\kappa a)}{\kappa a} \tag{2}$$

$$\kappa^2 \equiv \frac{e^2}{\varepsilon k_B T V} \sum_j z_j^2 N_j \tag{3}$$

ここで UG(R)が粒子間距離 R のときの相互作用エネ ルギーである。式で使われている記号は以下のとお りである。デバイの遮蔽因子はK, 粒子の半径はa、 温度はT体積はVである。コロイド粒子の電荷数は Z, 溶媒の誘電率は ϵ 、素電荷は e とした。また種 jの小イオンの電荷数をziとした。

3. 分子動力学

分子動力学シミュレーションで使用したパラメー タは以下のとおりである。

境界条件 周期境界条件 粒子数 N = 864粒子半径 a = 65 nm 粒子の分子量 M = 222 g/mol 積分法 Gear 法 相互作用のカットオフ距離 セル長の半分 運動を解く刻み幅 dt = 25 fs 総ステップ数 2×10^6 アンサンブル NVT 温度制御 速度スケーリング法 プログラム SCIGRESS ME^[5] 溶媒の誘電率 水の誘電率 初期分子配置 面心立方格子(FCC) 表面電荷密度 $\sigma_n = 0 \sim 1 \,\mu \text{Cem}^2$ 体積分率 1%

4. 結果

分子動力学シミュレーションで得られた構造は 次の3種類に分類できた。電荷密度(σ_n)が低い領 域では液体構造(Fig.1)、中間領域でFCC(Fig.2)、電 荷密度が高い領域では分子の存在しない領域を持つ void 構造(Fig.3)の3種である。代表的な構造あるい は分子運動の軌跡を図で示した。



図.1 液体構造の例、 $\sigma_n = 0.06 \,\mu\text{Ccm}^{-2}$ Fig.1 Example of liquid structure, $\sigma_n = 0.06 \,\mu\text{Ccm}^{-2}$







図.3 Void 構造の例、 $\sigma_n = 0.5 \,\mu \text{Ccm}^{-2}$ Fig.3 Void structure, $\sigma_n = 0.5 \,\mu \text{Ccm}^{-2}$

これらの3つの状態での系の圧力*p*のモニター図 を Fig.4 で比較した。

Fig.4 から液体と FCC 構造では緩和時間は極めて 短いが、void 構造では 10 ns に近い緩和時間が読み 取れる。圧力は atm 単位で示されている。この時の 圧力の数値の絶対値が 1×10⁻⁵ のオーダーで極めて 小さいことは注目に値する。これは得られた圧力は コロイド粒子間の有効相互作用によるものであり、 この時の圧力はコロイド粒子系に対する浸透圧の意 味を持つためである^[6]。





t/ns



液体、FCC、void 構造の順に安定になっているの は、電荷密度がこの順に大きくなっているためであ る。Fig.5 におけるポテンシャルエネルギーの大きさ についての検討は後程述べる。

次に Fig.6 において3相における2体相関関数 g(R) を比較する。



図.6 2体相関関数 g(R)Fig.6 Pair correlation function g(R)

Fig.6 の第一ピークは凡その平均分子間距離を示 している。3相で第一ピークの距離が違うのは電荷 密度に応じて相互作用エネルギーの距離依存性が変 わるためである。この点はのちほど再度議論する。

Fig.6 の電荷密度が $\sigma_n = 0.06 \ \mu \text{Ccm}^2$ の曲線は典型 的な液体構造と対応しており、 $\sigma_n = 0.4 \ \mu \text{Ccm}^2$ の曲 線は FCC 構造を示している。 $\sigma_n = 0.5 \ \mu \text{Ccm}^2$ の曲線 は複雑な構造を持つことが分かる。

次に運動を見るために Fig.7 に平均2乗変位 (MSD)を示す。



Fig.7 Mean square displacement (MSD)

Fig.7 から液体では粒子は大きく変位しており、 FCCでは殆ど変位していないことが分かる。void 構

Copyright © 2016 Hosei University

造における変位は固体的な構造に液体的構造が混在 していると考えると理解できる。Fig.3の分子配置か らも分かる。

Fig.8 に系の圧力 p の電荷密度依存性を示した。



Fig.8 から、液相から FCC へ構造が変化した個所 では圧力の大きな変化は無いが、FCC から void 構造 へ変化した個所では圧力の値がジャンプしているこ とが分かる。また FCC 構造と void 構造では圧力が 負の領域がある。これはこの領域では引力的相互作 用が優勢なことを示している。

つぎにポテンシャルエネルギーの平均値<UG > を熱運動のエネルギー Nk_BT で規格化して Fig.9 に示した。



Fig.9 Normalized potential energy vs charge density

ポテンシャルエネルギーの平均値については液体 から FCC への転移では大きな変化は無い。FCC から void 構造への転移ではポテンシャルエネルギーのジ ャンプがあるがその値は大きくないことが分かる。

法政大学情報メディア教育研究センター研究報告 Vol.30

5. 考察

仮定した Sogami-Ise ポテンシャル関数 *U^G(R)*を粒 子間距離 *R* に対して描いたのが Fig.10 である。



図.10 ポテンシャル関数 $U^{G}(R)$ Fig.10 Potential function $U^{G}(R)$

Fig.10 から、ポテンシャル関数の谷は表面電荷の増加に伴い深くなり、その距離は減少することが分かる。

レナードージョーンズ関数のような相互作用のもと では、固体はポテンシャル関数の谷付近で構造を作 るが、Sogami-Ise ポテンシャルでは谷の距離との一 致度は低い。

電荷密度の値が変化した際のポテンシャルが最小となる距離 R_m と平均分子間距離を比較したのが Fig.11 である。





Fig.11 で曲線が交差するときの電荷分布の大きさが FCC から void 構造へ転移する値である。

この値より電荷分布が大きくなると、2分子間の 相互作用エネルギーが平均距離より小さな距離で最 少となるため、こうした分子配置をとることとなり、

Copyright © 2016 Hosei University

結果として void 構造となる。

ポテンシャル関数の最小値 U_m は電荷密度の単調 な関数であるがその絶対値は激しく変化する。負の 値をとるため、マイナス符号をつけて正の数とし、 熱運動のエネルギーで規格化して Fig.12 に示した。





Fig.12 から、液体から FCC へ転移する領域ではポ テンシャルの深さは熱運動のエネルギーの 0.1 程度 と非常に浅いことが分かる。

得られた相境界は実験結果と概ね一致する^[7]。

謝辞

本研究は本センターのプロジェクトの一環として 行われた。

参考文献

[1]伊勢典夫, 曽我見郁夫、"高分子物理学: 巨大イオン系の構造形成"、朝倉書店、2004年12月.

- [2] 片岡洋右、"分子動力学法とモンテカルロ法",
- 講談社、1994年5月
- [3] I. Sogami, Phys. Lett., 96A (1983) 199
- [4] I. Sogami and N. Ise: J. Chem. Phys., 81(1984) 6320
- [5] <u>http://www.scigress.com/</u> (accessed 2015)
- [6] I. S. Sogami, Martin V. Smalley and T. Shinohara, Prog. Theor Phys, 113 (2005) 235
- [7] J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise, and T. Hashimoto1: Phys. Rev. Lett., 80, (1998) 5806